

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-250934

(43) 公開日 平成11年(1999) 9月17日

(51) Int.Cl.⁶

H 0 1 M 10/40
2/26

識別記号

F I

H 0 1 M 10/40
2/26

Z
Z

審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平10-44853

(22) 出願日 平成10年(1998) 2月26日

(71) 出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号

(72) 発明者 大北 一成

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 前田 丈志

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(72) 発明者 近野 義人

大阪府守口市京阪本通 2 丁目 5 番 5 号 三
洋電機株式会社内

(74) 代理人 弁理士 松川 克明

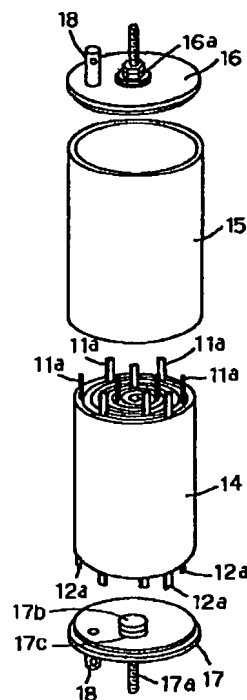
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 円筒型リチウム二次電池

(57) 【要約】

【課題】 正極より延出された正極集電タブを正極端子に、負極より延出された負極集電タブを負極端子に取り付けるにあたり、これらの間の密着性を向上させて接触抵抗を低減させ、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようにする。

【解決手段】 リチウム複合酸化物を含む正極11と、炭素材料を含む負極12との間に非水電解液が含浸されたセパレーター13を介在させて渦巻き状に巻回した電極体14を円筒型の電池缶15内に収容され、正極より延出された正極集電タブ11aを正極端子16aに取り付けると共に、負極より延出された負極集電タブ12aを負極端子17aに取り付けた円筒型リチウム二次電池において、正極集電タブと負極集電タブの少なくとも一方の表面に金の薄膜を形成した。



【特許請求の範囲】

【請求項1】 リチウム複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極との間に非水電解液が含浸されたセパレータを介在させて渦巻き状に巻回した電極体を電池缶内に収容させ、上記の正極より延出された正極集電タブを正極端子に取り付けると共に、負極より延出された負極集電タブを負極端子に取り付けるようにした円筒型リチウム二次電池において、上記の正極集電タブと負極集電タブの少なくとも一方の表面に金の薄膜を形成したことを特徴とする円筒型リチウム二次電池。

【請求項2】 請求項1に記載した円筒型リチウム二次電池において、上記の正極集電タブをアルミニウム材料で構成したことを特徴とする円筒型リチウム二次電池。

【請求項3】 請求項1又は2に記載した円筒型リチウム二次電池において、上記の負極集電タブをニッケル材料で構成したことを特徴とする円筒型リチウム二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は円筒型リチウム二次電池に係り、特に、正極と負極との間に非水電解液が含浸されたセパレータを介在させて渦巻き状に巻回した電極体を電池缶内に収容させ、正極より延出された正極集電タブを正極端子に取り付けると共に、負極より延出された負極集電タブを負極端子に取り付けるようにした円筒型リチウム二次電池において、正極集電タブと正極端子との間における接触抵抗や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗を低減させて、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようにした点に特徴を有するものである。

【0002】

【従来の技術】近年、クリーンなエネルギーを有効に利用する等の要求から二次電池が様々な分野で利用されるようになり、特に、高出力、高エネルギー密度の新型電池としてリチウム二次電池が注目されている。

【0003】さらに、近年においては、このようなリチウム二次電池を電気自動車の電源や家庭用のロードレベリング等に利用するために、このリチウム二次電池を大型化させて、その容量を増加させたものが開発された。

【0004】ここで、このようなリチウム二次電池としては、一般に、正極と負極との間に非水電解液が含浸されたセパレータを介在させて渦巻き状に巻回された電極体を円筒型の電池缶内に収容させた円筒型リチウム二次電池が利用されていた。

【0005】また、このような円筒型リチウム二次電池においては、正極や負極における電気エネルギーを正極端子と負極端子とから取り出すために、正極に正極集電タブを設けて、この正極集電タブを正極端子に取り付けると共に、負極に負極集電タブを設け、この負極集電タブを負極端子に取り付けるようにしていた。

【0006】ここで、上記のようにリチウム二次電池を大型化させて、その容量を向上させるようにした場合、正極に設ける正極集電タブや、負極に設ける負極集電タブの数が少ないと、このリチウム二次電池における電池抵抗が増大して、電池性能が低下するという問題があった。

【0007】このため、従来においては、上記のような円筒型リチウム二次電池において、正極や負極に設ける正極集電タブや負極集電タブの数を多くしており、またこのような正極集電タブや負極集電タブをそれぞれ正極端子や負極端子に取り付けるにあたっては、一般に正極端子や負極端子に設けられた取付部分にネジによる締め付け等で固定させるようにしていた。

【0008】しかし、このように正極集電タブや負極集電タブを正極端子や負極端子に設けられた取付部分に固定させる場合、これらの取付部分と正極集電タブや負極集電タブの密着性が十分ではなく、これらの取付部分における接触抵抗が高くなり、このリチウム二次電池における電池電圧や電池容量が低下するという問題があった。

た。

【0009】

【発明が解決しようとする課題】この発明は、正極と負極との間に非水電解液が含浸されたセパレータを介在させて渦巻き状に巻回させた電極体を電池缶内に収容させ、正極より延出された正極集電タブを正極端子に取り付けると共に、負極より延出された負極集電タブを負極端子に取り付けるようにした円筒型リチウム二次電池における上記のような問題を解決することを課題とするものである。

【0010】すなわち、この発明は、上記のような円筒型リチウム二次電池において、正極より延出された正極集電タブや、負極より延出された負極集電タブを、正極端子や負極端子に取り付けるにあたり、正極集電タブと正極端子との間の密着性や、負極集電タブと負極端子との間の密着性を向上させて、正極集電タブと正極端子との間における接触抵抗や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗を低減させて、電池電圧や電池容量が低下するのを抑制し、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようにすることを課題とするものである。

【0011】

【課題を解決するための手段】この発明における円筒型リチウム二次電池においては、上記のような課題を解決するため、リチウム複合酸化物を含む正極と、炭素材料を含む負極との間に非水電解液が含浸されたセパレータを介在させて渦巻き状に巻回した電極体を電池缶内に収容させ、上記の正極より延出された正極集電タブを正極端子に取り付けると共に、負極より延出された負極集電タブを負極端子に取り付けた円筒型リチウム二次電池において、上記の正極集電タブと負極集電タブの少なくと

も一方の表面に金の薄膜を形成するようにしたのである。

【0012】ここで、この発明における円筒型リチウム二次電池のように、正極端子に取り付ける正極集電タブの表面や、負極端子に取り付ける負極集電タブの表面に金の薄膜を形成すると、この金の薄膜によって正極集電タブと正極端子との間における密着性や、負極集電タブと負極端子との間における密着性が高くなり、正極集電タブと正極端子との間における接触抵抗や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗が減少して、この円筒型リチウム二次電池の内部抵抗が低くなって電池電圧や電池容量が低下するのが抑制され、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようになる。

【0013】ここで、正極に使用するリチウム複合酸化物としては、リチウム二次電池において一般に使用されている公知のものをを用いることができ、例えば、マンガ、コバルト、ニッケル、鉄、バナジウム、ニオブの少なくとも一種を含むリチウム遷移金属複合酸化物等を使用することができる。

【0014】また、負極に使用する炭素材料としても、リチウム二次電池に一般に使用されている公知の炭素材料を用いることができ、例えば、リチウムイオンを吸蔵、放出することができる天然黒鉛、人造黒鉛、コークス、有機物焼成体等を用いることができる。

【0015】さらに、非水電解液としても、リチウム二次電池に一般に使用されている公知のものをを用いることができ、その溶媒としては、例えば、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート、ビニレンカーボネート、シクロペンタノン、スルホラン、ジメチルスルホラン、3-メチル-1,3-オキサゾリジン-2-オン、γ-ブチロラクトン、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート、メチルプロピルカーボネート、ブチルメチルカーボネート、エチルプロピルカーボネート、ブチルエチルカーボネート、ジプロピルカーボネート、1,2-ジメトキシエタン、テトラヒドロフラン、2-メチルテトラヒドロフラン、1,3-ジオキサラン、酢酸メチル、酢酸エチル等の有機溶媒を1種又は2種以上組み合わせて使用することができる。

【0016】また、非水電解液に添加させる溶質としても、公知のものを使用することができ、例えば、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム LiCF_3SO_3 、ヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 、過塩素酸リチウム LiClO_4 、テトラフルオロホウ酸リチウム LiBF_4 、トリフルオロメタンスルホン酸イミドリチウム $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ 等のリチウム化合物を用いることができる。

【0017】また、上記の正極集電タブを構成する材料としては一般にアルミニウム材料が用いられ、また負極集電タブを構成する材料としては一般にニッケル材料が

用いられる。

【0018】そして、上記のような正極集電タブや負極集電タブの表面に金の薄膜を形成するにあたっては、一般にメッキ法が用いられるが、蒸着法等のその他の公知の方法を使用することもできる。

【0019】また、上記のように正極集電タブや負極集電タブに金の薄膜を形成するにあたり、その膜厚が薄いと、正極集電タブと正極端子との間や、負極集電タブと負極端子との間における密着性が悪くなって、正極集電タブと正極端子との間における接触抵抗や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗が高くなる一方、その膜厚が厚くなりすぎると、コストが高く付く等の問題があるため、この金の薄膜における膜厚を $1\sim 10\mu\text{m}$ の範囲にすることが好ましい。

【0020】

【実施例】以下、この発明に係る円筒型リチウム二次電池について実施例を挙げて具体的に説明すると共に、この実施例における円筒型リチウム二次電池においては、正極集電タブと正極端子との間や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗が低減されて、電池電圧の高い電池が得られるようになることを比較例を挙げて明らかにする。なお、この発明における円筒型リチウム二次電池は、下記の実施例に示したものに限定されるのではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施できるものである。

【0021】（実施例1～3及び比較例1）これらの実施例1～3及び比較例1においては、下記のようにして作製した正極と負極とを用いると共に、下記のようにして調製した非水電解液を用い、直径が 6.4mm 、長さが 29.4mm の円筒状で、電池容量が 70Ah になった図1に示すような円筒型リチウム二次電池10を得るようにした。

【0022】〔正極の作製〕正極を作製するにあたっては、正極材料として LiCoO_2 を用い、この正極材料 LiCoO_2 と導電剤である炭素とが $90:5$ の重量比になるように混合して正極合剤を調製した。そして、この正極合剤に、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを N -メチル-2-ピロリドン（以下、NMPと略す。）に溶解させた溶液を加え、上記の正極合剤とポリフッ化ビニリデンとが $95:5$ の重量比になるようにし、これらを混練してスラリーを調製し、このスラリーをアルミニウム箔からなる正極集電体の両面にドクターブレード法により塗布し、これを 150°C で2時間真空乾燥させて、シート状になった正極を作製した。

【0023】〔負極の作製〕負極を作製するにあたっては、負極材料に平均粒径が $10\mu\text{m}$ の黒鉛粉末を用い、この黒鉛粉末に、結着剤であるポリフッ化ビニリデンを上記のNMPに溶解させた溶液を加え、黒鉛粉末とポリフッ化ビニリデンとが $85:15$ の重量比になるようにし、これらを混練してスラリーを調製し、このスラリー

を負極集電体である銅箔の両面にドクターブレード法により塗布し、これを150℃で2時間真空乾燥させてシート状になった負極を作製した。

【0024】〔非水電解液の調製〕非水電解液を調製するにあたっては、エチレンカーボネートとジエチルカーボネートとを1:1の体積比で混合させた混合溶媒に、溶質としてヘキサフルオロリン酸リチウム LiPF_6 を1mol/lの割合で溶解させた。

【0025】〔電池の作製〕電池を作製するにあたっては、図2及び図3に示すように、に示すように、上記の10 ようにして作製した正極11に複数の正極集電タブ11aを正極11から延出するようにして取り付けると共に、負極12に複数の負極集電タブ12aを負極12から延出するようにして取り付け、この正極11と負極12との間に、ポリエチレン製のイオン透過性微多孔膜からなるセパレータ13を介在させてスパイラル状に巻き取り、このように巻き取った電極体14を円筒状の電池缶15内に収容させるようにした。

【0026】そして、図3及び図4に示すように、上記の電池缶15の一端を閉塞させる正極蓋16に設けられた20 正極端子16aに一对の挟持板16b、16cを設け、この一对の挟持板16b、16c間に、正極11に設けた上記の各正極集電タブ11aを挟み込むようにして取り付けると共に、電池缶15の他端を閉塞させる負極蓋17に設けられた負極端子17aにも一对の挟持板17b、17cを設け、この一对の挟持板17b、17c間に、負極12に設けられた上記の各負極集電タブ12aを挟み込むようにして取り付けた後、図1に示すように、この電池缶15の両端に上記の正極蓋16と負極蓋17とを取り付けて、この正極蓋16と負極蓋17とにより電池缶15の両端を閉塞させ、その後、安全弁18を取り付ける孔からこの電池缶15内に上記の非水電解液を注液させて、上記の円筒型のリチウム二次電池10を得た。また、上記の正極蓋16と負極蓋17にはそれぞれ安全弁18を設けるようにした。

*

*【0027】ここで、上記の正極集電タブ11aや負極集電タブ12aとして、実施例1の円筒型リチウム二次電池10においては、幅が15mm、厚みが100 μm になったアルミニウム製の正極集電タブ11aを用いる一方、幅が15mm、厚みが100 μm になったニッケル製の負極集電タブ12aの表面に膜厚が5 μm になった金の薄膜が形成されたものを用いるようにした。

【0028】また、実施例2の円筒型リチウム二次電池10においては、幅が15mm、厚みが100 μm になったアルミニウム製の正極集電タブ11aの表面に膜厚が5 μm になった金の薄膜が形成されたものを用いる一方、幅が15mm、厚みが100 μm になったニッケル製の負極集電タブ12aを用いるようにした。

【0029】また、実施例3の円筒型リチウム二次電池10においては、幅が15mm、厚みが100 μm になったアルミニウム製の正極集電タブ11aの表面に膜厚が5 μm になった金の薄膜が形成されたものを用いると共に、幅が15mm、厚みが100 μm になったニッケル製の負極集電タブ12aの表面に膜厚が5 μm になった金の薄膜が形成されたものを用いるようにした。

【0030】一方、比較例1の円筒型リチウム二次電池10においては、幅が15mm、厚みが100 μm になったアルミニウム製の正極集電タブ11aを用いると共に、幅が15mm、厚みが100 μm になったニッケル製の負極集電タブ12aを用いるようにし、正極集電タブ11aと負極集電タブ12aのいずれの表面にも金の薄膜を設けないようにした。

【0031】そして、上記の実施例1、2及び比較例1の各円筒型リチウム二次電池10において、それぞれ1本の正極集電タブ11aと正極端子11との間の抵抗値及び1本の負極集電タブ12aと負極端子12との間の抵抗値を測定し、その結果を下記の表1に示した。

【0032】

【表1】

	正極側の抵抗値	負極側の抵抗値
実施例1	0.15m Ω	0.20m Ω
実施例2	0.12m Ω	0.25m Ω
比較例1	0.15m Ω	0.25m Ω

【0033】この結果、金の薄膜を形成した負極集電タブ12aを使用した実施例1のものにおいては、金の薄膜を形成しない負極集電タブ12aを使用した実施例2及び比較例1のものに比べて、1本の負極集電タブ12aと負極端子12との間の抵抗値が0.05m Ω 低くなっており、また金の薄膜を形成した正極集電タブ11a※50

※を使用した実施例2のものは、金の薄膜を形成しない正極集電タブ12aを使用した実施例1及び比較例1のものに比べて、1本の正極集電タブ11aと正極端子11との間の抵抗値が0.03m Ω 低くなっていた。

【0034】次に、正極集電タブ11a及び負極集電タブ12aの表面にそれぞれ金の薄膜を形成したものを用

いた実施例3の円筒型リチウム二次電池10と、正極集電タブ11a及び負極集電タブ12aのいずれの表面にも金の薄膜を形成しなかったものを用いた比較例1の円筒型リチウム二次電池10とを用い、これらの各円筒型リチウム二次電池10における内部抵抗を測定し、その結果を下記の表2に示した。

【0035】また、この実施例3及び比較例1の各円筒*

*型リチウム二次電池10について、それぞれ8.75A(1/8C)の定電流で充放電を行なって、その平均放電電圧を測定し、その結果を下記の表2に合わせて示した。

【0036】

【表2】

	実施例3	比較例1
内部抵抗 (mΩ)	2	5
平均放電電圧 (V)	3.58	3.52

【0037】この結果、上記のように正極集電タブ11a及び負極集電タブ12aの表面にそれぞれ金の薄膜を形成したものをを用いた実施例3の円筒型リチウム二次電池10は、正極集電タブ11a及び負極集電タブ12aのいずれの表面にも金の薄膜を形成しなかったものを用いた比較例1の円筒型リチウム二次電池10に比べ、電池の内部抵抗が低くなると共に、平均放電電圧が高くなっていた。

【0038】

【発明の効果】以上詳述したように、この発明における円筒型リチウム二次電池においては、正極端子に取り付ける正極集電タブの表面や、負極端子に取り付ける負極集電タブの表面に金の薄膜を形成したため、この金の薄膜により正極集電タブと正極端子との間や、負極集電タブと負極端子との間の密着性が高くなり、正極集電タブと正極端子との間における接触抵抗や、負極集電タブと負極端子との間における接触抵抗が減少した。この円筒型リチウム二次電池の内部抵抗が低くなって電池電圧や電池容量が低下するのが抑制され、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようになる。

【0039】この結果、この発明における円筒型リチウム二次電池においては、その内部抵抗が低くなって電池電圧や電池容量が低下するのが抑制され、高電圧で高容量の円筒型リチウム二次電池が得られるようになった。

【図面の簡単な説明】

※

※【図1】この発明の実施例1～3及び比較例1における円筒型リチウム二次電池の概略図である。

【図2】図1に示した円筒型リチウム二次電池を製造するにあたり、正極と負極との間にセパレータを介在させてスパイラル状に巻き取る状態を示した概略説明図である。

【図3】図1に示した円筒型リチウム二次電池を組み立てる状態を示した概略説明図である。

【図4】図1に示した円筒型リチウム二次電池を組み立てるにあたり、正極に設けた各正極集電タブを、正極蓋に設けられた正極端子における一对の挟持板間に挟み込むようにして取り付けの状態を示した概略説明図である。

【符号の説明】

10 円筒型リチウム二次電池

11 正極

11a 正極集電タブ

12 負極

12a 負極集電タブ

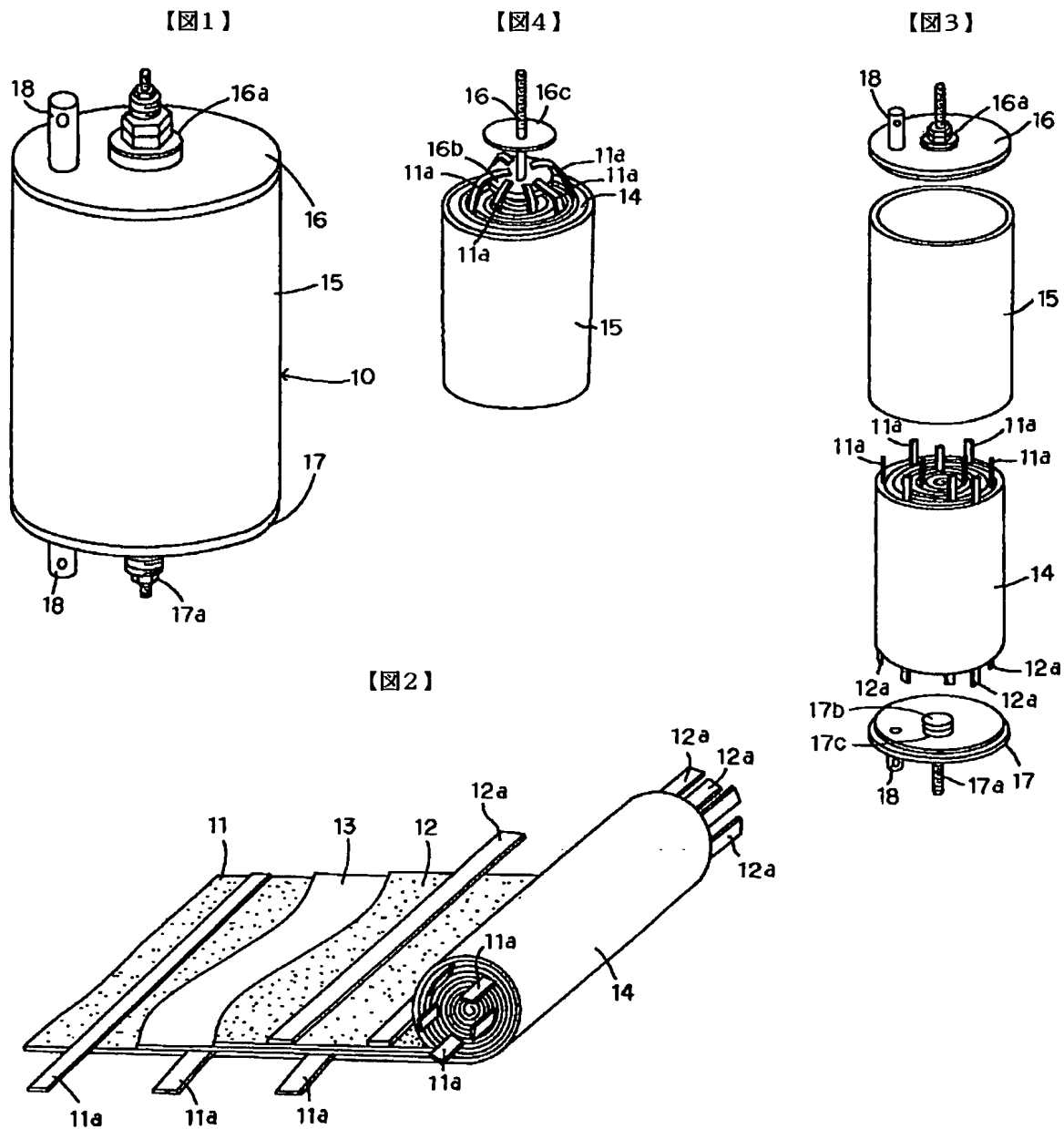
13 セパレータ

14 電極体

15 電池缶

16a 正極端子

17a 負極端子



フロントページの続き

(72)発明者 米津 育郎
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 能間 俊之
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号 三
洋電機株式会社内